

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-158327

(43)Date of publication of application : 16.06.1998

(51)Int.Cl.

C08F 8/20

(21)Application number : 08-316653

(71)Applicant : TOSOH CORP

(22)Date of filing : 27.11.1996

(72)Inventor : SAKKA HIDEO
KAGAWA TAKUMI

(54) PRODUCTION OF BROMINATED POLYSTYRENE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a brominated polystyrene in a good efficiency and in a high yield, and a white powder without a purifying process, and useful as a flame retarder, etc., by dripping a solution obtained by dissolving a polystyrene and a Lewis acid catalyst with an organic solvent, into a bromine chloride solution and reacting them.

SOLUTION: This brominated polystyrene is obtained by dripping a solution obtained by dissolving a polystyrene and preferably 0.1-20mol% (based on the charged polystyrene) one or more kinds of Lewis acid catalysts selected from a halogenated antimony, a halogenated titanium, a halogenated boron and a halogenated boron complex into a bromine chloride solution and reacting them.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

28.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the bromination polystyrene characterized by making the solution made to dissolve polystyrene and a Lewis acid catalyst in an organic solvent trickle and react to a bromine chloride solution in the approach of brominating polystyrene in an organic solvent and manufacturing bromination polystyrene.

[Claim 2] The manufacture approach of the bromination polystyrene according to claim 1 characterized by being at least one sort chosen from the group which a Lewis acid catalyst becomes from halogenation antimony, halogenation titanium, halogenation boron, and a halogenation boron complex.

[Claim 3] The manufacture approach of bromination polystyrene according to claim 1 or 2 that the amount of the Lewis acid catalyst used is characterized by being the 0.1-20-mol range of % to the polystyrene of preparation.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the approach of manufacturing bromination polystyrene useful as a flame retarder of synthetic resin.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, as an approach of manufacturing bromination polystyrene in an organic solvent, the method (JP,55-151007,A) of using bivalence and/or trivalent iron salt as a catalyst or the approach (JP,1-57684,B) using the Lewis acid catalyst which has activity equivalent to an antimony trichloride is learned, using a bromine chloride as a bromination agent.

[0003] The bromination reaction is performed by a bromine chloride solution being dropped at the solution which dissolved polystyrene and a catalyst, and after a reaction, both ** add and carry out crystallization of the obtained bromination reaction mixture to a poor solvent, and are collecting bromination polystyrene as fine particles.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the bromination polystyrene obtained by the conventional manufacture approach needed purification of removing a through coloring component for the reaction mixture after a bromination reaction to the activated carbon floor, in order for there to be a problem of wearing yellow coloring by the coloring component produced at a bromination reaction and to consider as a white product for this reason. Usually, since bromination of a bromine chloride is possible under a mild reaction condition, it can improve the coloring to a product compared with the bromine which are other bromination agents. However, if it did not refine in this approach as stated above, for not the whiteness degree that should be satisfied but this reason, it was not yet able to be said to be the industrial approach for obtaining quality bromination polystyrene by low cost.

[0005] This invention is made in view of the above-mentioned technical problem, and the purpose is in offering the approach of manufacturing white bromination polystyrene without purification processes, such as activated carbon, industrially.

[0006]

[Means for Solving the Problem] This invention persons came to complete a header and this invention for the bromination polystyrene from which a coloring component is remarkably controlled and is obtained after crystallization as a result serving as white fine particles by dropping the solution which mixed polystyrene and a Lewis-acid catalyst into a bromine chloride solution, as a result of examining wholeheartedly the approach of manufacturing white bromination polystyrene without needing a purification process for a raw material for the polystyrene from which molecular weight is variously different.

[0007] That is, this invention is the manufacture approach of the bromination polystyrene characterized by making the solution made to dissolve poly Indanthrene and a Lewis acid catalyst in an organic solvent trickle and react to a bromine chloride solution in the approach of brominating polystyrene in an organic solvent and manufacturing bromination polystyrene.

[0008] Hereafter, this invention is explained to a detail.

[0009] Although especially the polystyrene used by the approach of this invention is not limited, what is usually in the range of 500-1,000,000 with the weight average molecular weight by standard polystyrene conversion is used.

[0010] The organic solvent used for a reaction by the approach of this invention can dissolve bromination polystyrene, and to a bromine chloride, it is inactive, or has very low reactivity, and, generally a halogenated hydrocarbon solvent is used. For example, a methylene chloride, chloroform, ethylene dichloride, 1 and 1, 1-Tori Chloe Than, 1 and 1, 2-Tori Chloe Than, a methylene bromide, bromoform, ethylene dichloride, etc. are mentioned. Especially as amount of the

organic solvent used, although it does not limit, that of **** for the amounts of two to 50 times is desirable at a weight ratio to the polystyrene possessed for a reaction according to reaction mixture viscosity, economical efficiency, etc.

[0011] Although the bromine chloride used as a bromination agent by the approach of this invention can usually prepare a bromine and chlorine by mixing below 5 degrees C, after it dissolves a bromine in the organic solvent used at a reaction beforehand, it may be mixed with chlorine. Even if the ratio of a bromine and chlorine uses a bromine superfluously in the range of a mole ratio 1.0 to 1.5 times rather than the amount of theory, it is satisfactory in order to lessen the chlorine content in a product, although its equimolar ratio is also essentially satisfactory. In addition, even if a bromine chloride also uses a commercial thing, it does not interfere.

[0012] Although a mole ratio is used for the amount of the bromine chloride used an equimolar ratio - 5 times to the number of nuclear bromination of the bromination polystyrene made into the purpose, it is equimolar ratio - 1.5 mole ratio preferably, and is decided by the class of catalyst to be used, and the reaction condition. In addition, the number of nuclear bromination of target bromination polystyrene is 2-3 pieces preferably, although 1-5 pieces are chosen.

[0013] A meltable thing is liked by especially the organic solvent, in order to make it dissolve in the polystyrene solution which is dropping liquid and to use especially as a Lewis acid catalyst used by the approach of this invention, although it does not limit. for example, an antimony trichloride and an antimony pentachloride -- halogenation boron complexes, such as halogenation boron, such as halogenation titanium, such as halogenation antimony, such as antimony, a titanium trichloride, and a titanium tetrachloride, boron trichloride, and 3 bromination boron, and a 3 fluoride boron diethylether complex, etc. are mentioned 3 bromination. Even if these are independent or it mixes and uses them, they do not interfere.

[0014] The amount of the catalyst used is changed with the number of nuclear bromination, reaction temperature, etc. which are made into the purpose. Usually, it is the 0.1-20-mol range of % to the polystyrene of preparation, and is 1-10-mol % preferably. less than [0.1 mol %] -- a bromination reaction rate -- falling -- more than 20 mol % -- in the case where it adds, it may become the cause of insoluble matter generating by side reaction

[0015] Although the dropping temperature of polystyrene and catalyst mixed liquor changes with numbers of nuclear bromination made into a catalyst and the purpose, the range of it is usually -30-20 degrees C, and the range of it is -5-10 degrees C preferably.

[0016] That what is necessary is just to adjust according to the class of catalyst, an addition, and the generating condition of the heat of reaction at the time of dropping, although the drop time of polystyrene and catalyst mixed liquor is not limited especially, it is usually dropped in about 1 - 12 hours. After dropping, although after treatment may be performed immediately, aging may be performed at predetermined temperature for 1 to 12 hours.

[0017] It rinses by returning an excessive bromine chloride by adding reducing agents, such as a hydrazine and a sodium hydrogensulfite, after reaction termination, and a bromination polystyrene solution is obtained. Crystallization of this solution is added and carried out to a poor solvent or hot water, such as a methanol, and the bromination polystyrene of the specified substance is obtained as white powder by subsequently performing filtration and desiccation.

[0018] The bromination polystyrene obtained by the above approach is white powder with which coloring has been improved remarkably, and can be used as flame retarders, such as polyolefin resin and engineering plastics, as bromination polystyrene quality as it is.

[0019]

[Effect of the Invention] Since the bromination polystyrene obtained by the approach of this invention can be obtained without a purification process as white powder compared with the conventional approach, it can say this process as a technique very useful as the industrial manufacture approach of quality bromination polystyrene by low cost.

[0020]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention concretely, this invention is not limited only to these examples.

[0021] In addition, elemental analysis, weight-average-molecular-weight measurement, and hue analysis were performed by the following approaches.

(1) The elemental analysis of a bromine and chlorine performed the lean solution of gas by the well-known approach using ion chroma graph equipment (ion chromatography system by TOSOH CORP.), after carrying out oxygen flask combustion of the sample.

[0022] (2) Measurement of weight average molecular weight (standard polystyrene conversion) was performed by the well-known approach using gel permeation chromatography (high-speed-gel-permeation-chromatography system by TOSOH CORP.).

[0023] (3) Hue analysis of fine particles was performed by the well-known approach using the color difference meter

(Nippon Denshoku Industries colorimetry color difference meter; ND-1001DP mold).

[0024] It cooled at 0 degree C, preparing and agitating 49.2g (0.308 mols) of bromines, and 120g of methylene chlorides to the 300ml 4 opening round bottom flask equipped with example 1 thermometer, the impeller, and the cooling pipe. Subsequently, under churning of chlorine gas 21.9g (0.308 mols), it applied to this bromine solution for about 1 hour, and blew in into it, maintaining that temperature, and the bromine chloride solution was prepared. In addition, the preparation ratio of a bromine to chlorine was set as the equimolar ratio.

[0025] Then, weight-average-molecular-weight about 12,000 polystyrene 20.0g (0.192 mols per styrene unit), 2.2g (0.0096 mols) of antimony trichlorides, and 230g of methylene chlorides are prepared, and it was made to dissolve in a 300ml 4 opening round bottom flask under a room temperature, agitating. In addition, the preparation ratio of an antimony trichloride corresponds to five-mol% to the number of preparation mols per styrene unit of polystyrene. It was dropped at it at 0 degree C under churning after the dissolution, having covered [this] it over the bromine chloride solution prepared beforehand for about 3 hours, and aging was performed at that temperature after dropping for 1 hour. The residual bromine chloride was returned in the hydrazine water solution 20% after the reaction, acid cleaning and rinsing were performed, and 390g of reaction mixture of bromination polystyrene was obtained.

[0026] After making methanol 500g add and carrying out crystallization of the obtained reaction mixture, it filtered, and reduced pressure drying was carried out and 54.3g of white fine particles of bromination polystyrene was obtained. When elemental analysis was performed about this obtained bromination polystyrene, as a result of containing 66.1% of bromines, and 0.8% of chlorine and analyzing with gel osmosis chromatography, weight average molecular weight was about 13,000. Furthermore, as a result of a color difference meter's performing hue analysis of a product, for L value (lightness is shown), 91.8 and a value (green and + value show [- value] a red chromaticity) were [-0.7 and b value (blue and + value show / - value / a yellow chromaticity)] +2.1. A result is shown for a reaction condition in Table 1 in Table 2.

[0027]

[Table 1]

	ポリスチレン溶液 (滴下法)										熱媒/材料 ¹⁾	滴 下		燃 成		
	ポリスチレン ¹⁾			反 応 溶 媒			溶 媒									
	重量平均分子量	仕込み量 g	仕込み量 g	質 量	仕込み量 g	Br ₂ g	Cl ₂ g	溶 媒	濃 度 ²⁾	BrCl /材料 ¹⁾						
												モル比	モル比			
実施例1	12,000	20	塩化メチレン	230	SbCl ₅	2.2	49.2	21.9	120	5.4	3.2	1.0	5.0	3.0	0	0
実施例2	200,000	20	塩化メチレン	230	SbCl ₅	4.4	49.2	21.9	120	5.4	3.2	1.0	10.0	5.0	1	1
実施例3	800,000	20	二酸化エチレン	230	SbCl ₅	2.2	49.2	21.9	120	10.0	3.2	1.0	5.0	3.0	0	0
実施例4	1,500	20	臭化メチレン	80	TiCl ₄	5.5	49.2	21.9	33	15.0	3.2	1.0	15.0	4.0	3	3
実施例5	12,000	20	塩化メチレン	100	BF ₃ ·O(C ₂ H ₅) ₂	0.8	33.6	14.9	80	10.0	2.1	1.0	3.0	6.0	5	5
実施例6	12,000	20	塩化メチレン	230	SbCl ₅	2.2	59.1	21.9	120	5.4	3.2	1.2	5.0	3.0	-3	-3

1) ポリスチレンの重量平均分子重量：標準ポリスチレン換算（ゲル浸透クロマトグラフ法による測定）。

2) BrCl溶液の調製：Br₂溶液に、0℃の温度下、所定量のCl₂ガスを1hrかけて吹き込み調製を行った。

3) ポリスチレン濃度：溶液及び滴下装置全体の濃度を示す。

4) BrCl/ポリスチレン仕込み比：ポリスチレンのステレンユニット当たりに対する量。

5) 燃焼/ポリスチレン仕込み比：ポリスチレンのステレンユニット当たりに対する量。

[0028]

[Table 2]

	収量 g	形状	元素分析値		重量平均分子量 ¹⁾	色相分析 ²⁾		
			Br %	Cl %		L 値	a 値	b 値
実施例 1	54.3	白色粉体	66.1	0.8	13,000	91.8	-0.7	+2.1
実施例 2	55.1	白色粉体	66.5	0.9	210,000	91.5	-0.1	+2.5
実施例 3	53.5	白色粉体	66.2	1.0	810,000	91.0	+0.1	+2.8
実施例 4	54.5	白色粉体	66.0	0.8	1,800	90.9	+0.1	+2.3
実施例 5	48.9	白色粉体	58.8	0.9	13,000	91.1	+0.1	+2.3
実施例 6	55.5	白色粉体	66.9	0.3	13,000	91.5	-0.5	+1.8

1) 臭素化ポリスチレンの重量平均分子量；標準ポリスチレン換算（ゲル浸透クロマトグラフ法による測定）

2) 色相分析；L 値が明度、a 値に於いて一値が緑、+ 値が赤、b 値に於いて一値が青、+ 値が黄の強度を示す

<日本電色工業社製測色色差計（ND-1001DP 型）を用いて測定＞。

[0029] Except the reaction condition shown in example 2 - example 6 table 1, the bromination reaction was performed like the example 1, subsequently the same after treatment as an example 1 was carried out, and the white fine particles of bromination polystyrene were obtained. Furthermore, elemental analysis, weight-average-molecular-weight measurement, and hue analysis were performed by the same approach as an example 1. A result is shown for a reaction condition in Table 1 in Table 2.

[0030] It cooled at 0 degree C, preparing and agitating 49.2g (0.308 mols) of bromines, and 120g of methylene chlorides to the 300ml 4 opening round bottom flask equipped with example of comparison 1 thermometer, the impeller, and the cooling pipe. Subsequently, under churning of chlorine gas 21.9g (0.308 mols), it applied to this bromine solution for about 1 hour, and blew in into it, maintaining that temperature, and the bromine chloride solution was prepared.

[0031] Then, it was made to dissolve in a 300ml 4 opening round bottom flask, preparing and agitating weight-average-molecular-weight about 12,000 polystyrene 20.0g (0.192 mols per styrene unit), 2.2g (0.0096 mols) of antimony trichlorides, and 230g of methylene chlorides. In addition, the preparation ratio of an antimony trichloride corresponds to five-mol% to the number of preparation mols per styrene unit of polystyrene. It was dropped at it at 0 degree C under churning after the dissolution, having bromine chloride covered it over this solution for about 3 hours like the point, and aging was performed at that temperature after dropping for 1 hour. The residual bromine chloride was returned in the hydrazine water solution 20% after the reaction, acid cleaning and rinsing were performed, and 385g of reaction mixture of bromination polystyrene was obtained.

[0032] After making methanol 500g add and carrying out crystallization of the obtained reaction mixture, it filtered, and reduced pressure drying was carried out and 54.0g of yellow fine particles of bromination polystyrene was obtained. When elemental analysis was performed about this obtained bromination polystyrene, as a result of containing 65.8% of bromines, and 0.9% of chlorine and analyzing with gel osmosis chromatography, weight average molecular weight was about 13,000. Furthermore, as a result of performing hue analysis analysis of the product by the color difference meter, for L value, 81.3 and a value were [+0.9 and b value] +7.5. The obtained bromination polystyrene was remarkably inferior in the hue compared with the thing of an example so that clearly from the result of hue analysis. A result is shown for a reaction condition in Table 3 in Table 4.

[0033]

[Table 3]

	BrCl 溶液 (滴下液) "				ポリスチレン溶液 (塗液)				PS 濃度 / 重量 "	BrCl / 重量 "	Br / Cl モル比	乾燥/ 乾燥 "	滴下		乾燥	
	Br	Cl	種	仕込み量 g	種	仕込み量 g	重量平均分子量 ¹⁾	仕込み量 g					時間	温度 ℃	時間	温度 ℃
	g	g											hrs	hrs	hrs	hrs
比較例 1	49.2	21.9	塩化メチレン	120	SbCl ₅	2.2	12,000	20	230	3.2	1.0	モル比	hrs	hrs	hrs	hrs
比較例 2	49.2	21.9	塩化メチレン	120	FeCl ₃	1.6	12,000	20	230	3.2	1.0	モル比	hrs	hrs	hrs	hrs

1) BrCl 溶液の調製: Br₂ 溶液に、0℃の温度下、所定量の Cl₂ ガスを 1 hr かけて吹き込み反応を行った。

2) ポリスチレンの重量平均分子量: 標準ポリスチレン換算 (ゲル浸透クロマトグラフ法による測定)。

3) ポリスチレン濃度: 塗液及び滴下液混合後の濃度を示す。

4) BrCl/PS 仕込み比: ポリスチレンのステレンユニット当たりに対する値。

5) 乾燥/PS 仕込み比: ポリスチレンのステレンユニット当たりに対する値。

[0034]

Table 4]

	収量 g	形状	元素分析値		重量平均分子量 ¹⁾	色相分析 ²⁾		
			Br	Cl		L 値	a 値	b 値
			%	%				
比較例 1	54.0	黄色粉末	65.8	0.8	13,000	81.3	+0.9	+7.5
比較例 2	54.9	黄色粉末	66.1	1.0	13,000	82.3	+1.0	+9.5

1) 臭素化ポリスチレンの重量平均分子量: 標準ポリスチレン換算 (ゲル浸透クロマトグラフ法による測定)。

2) 色相分析: L 値が明度、a 値に於いて一値が緑、+値が赤、b 値に於いて一値が青、+値が黄の強度を示す

<日本電色工業社製測色色相計 (ND-1001DP 型) を用いて測定>。

[0035] Except the reaction condition shown in example of comparison 2 table 3, the bromination reaction was performed like the example 1 of a comparison, subsequently the same after treatment as the example 1 of a comparison was carried out, and the yellow fine particles of bromination polystyrene were obtained. Furthermore, elemental analysis, weight-average-molecular-weight measurement, and hue analysis were performed by the same approach as the example 1 of a comparison. A result is shown for a reaction condition in Table 3 in Table 4. The bromination polystyrene obtained so that clearly from Table 4 was remarkably inferior in the hue compared with the thing of an example.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-158327

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月16日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 8 F 8/20

識別記号

F I

C 0 8 F 8/20

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-316653

(22) 出願日 平成8年(1996)11月27日

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72) 発明者 属 秀雄

山口県下松市東陽3丁目7番4号

(72) 発明者 香川 巧

山口県新南陽市政所4丁目6番6の306

(54) 【発明の名称】 臭素化ポリステレンの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 精製工程無しで白色の臭素化ポリステレンを工業的に製造する方法を提供する。

【解決手段】 ポリスチレン及びビルイス酸触媒を混合した溶液を、塩化臭素溶液に滴下し臭素化反応させて白色の臭素化ポリステレンを製造する。

(2)

特開平10-158327

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリスチレンを有機溶媒中で臭素化し臭素化ポリスチレンを製造する方法において、有機溶媒にポリスチレン及びルイス酸触媒を溶解させた溶液を、塩化臭素溶液に滴下し反応させることを特徴とする臭素化ポリスチレンの製造方法。

【請求項2】 ルイス酸触媒が、ハロゲン化アンチモン、ハロゲン化チタン、ハロゲン化錒素及びハロゲン化錒素錯体からなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1に記載の臭素化ポリスチレンの製造方法。

【請求項3】 ルイス酸触媒の使用量が、仕込みのポリスチレンに対して0.1～20モル%の範囲であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の臭素化ポリスチレンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、合成樹脂の熱安定剤として有用な臭素化ポリスチレンを製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、塩化臭素を臭素化試剤として用い、有機溶媒中で臭素化ポリスチレンを製造する方法としては、触媒として二価及び／又は三価の鉄塩を用いる方法（特開昭55-151007号公報）、又は三塩化アンチモンと同等の活性を有するルイス酸触媒を用いる方法（特公平1-57684号公報）等が知られている。

【0003】両法とも臭素化反応は、ポリスチレン及び触媒を溶解した溶液に塩化臭素溶液を滴下することで行っており、反応後、得られた臭素化反応液を貧溶媒に添加し晶析させて臭素化ポリスチレンを粉体として回収している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の製造方法で得られる臭素化ポリスチレンは臭素化反応で生じる着色成分により黄色の着色を帯びるという問題があり、このため、白色の製品とするためには臭素化反応後の反応液を活性炭床に通し着色成分を除去する等の精製が必要であった。通常、塩化臭素は温和な反応条件下で臭素化ができるため、他の臭素化試剤である臭素に比べ、製品への着色を改善する事が可能である。しかし、上記で述べたようにこの方法においても、精製を行わなければ満足すべき白色度ではなく、このため、未だ低コストで高品質な臭素化ポリスチレンを得るための工業的な方法とは言えなかった。

【0005】本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、活性炭等の精製工程無しに白色の

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、種々分子量の違うポリスチレンを原料に精製工程を必要としないで白色の臭素化ポリスチレンを製造する方法について鋭意検討を行った結果、ポリスチレンとルイス酸触媒を混合した溶液を、塩化臭素溶液中に滴下することにより着色成分が著しく抑制され、その結晶析出後に得られる臭素化ポリスチレンが白色の粉体となることを見出し、本発明を完成するに至った。

10 【0007】すなわち本発明は、ポリスチレンを有機溶媒中で臭素化し臭素化ポリスチレンを製造する方法において、有機溶媒にポリスチレン及びルイス酸触媒を溶解させた溶液を、塩化臭素溶液に滴下し反応させることを特徴とする臭素化ポリスチレンの製造方法である。

【0008】以下、本発明を詳細に説明する。

【0009】本発明の方法で使用されるポリスチレンは、特に限定するものではないが通常標準ポリスチレン換算による重量平均分子量で500～1,000,000の範囲にあるものが使用される。

20 【0010】本発明の方法で反応に使用される有機溶媒は、臭素化ポリスチレンを溶解でき、かつ塩化臭素に対し不活性であるか又は極めて低い反応性を有するものであり、一般的にはハロゲン化炭化水素系溶剤が使用される。例えば、塩化メチレン、クロロホルム、エチレンジクロライド、1,1,1-トリクロエタン、1,1,2-トリクロエタン、臭化メチレン、ブロモホルム、エチレンジクロライド等が挙げられる。有機溶媒の使用量としては、特に限定するものではないが、反応液粘度、経済性等により反応に具するポリスチレンに対して重量比で2～50倍量用いるのが望ましい。

30 【0011】本発明の方法で臭素化試剤として使用する塩化臭素は、通常臭素と塩素を5℃以下で混合する事で調製が可能であるが、予め臭素を反応で使用する有機溶媒に溶解した後、塩素と混合しても良い。臭素と塩素の比は、本質的には等モル比でも問題ないが製品中の塩素含有量を少なくするため、臭素を理論量よりも1.0～1.5倍モル比の範囲で過剰に使用しても問題ない。尚、塩化臭素は市販のものも使用しても差支えない。

40 【0012】塩化臭素の使用量は、目的とする臭素化ポリスチレンの核臭素化数に対して等モル比～5倍モル比を使用するが、好ましくは等モル比～1.5モル比であり、使用する触媒の種類、反応条件により決める。尚、目的とする臭素化ポリスチレンの核臭素化数は1～5個が選ばれるが、好ましくは2～3個である。

【0013】本発明の方法で使用されるルイス酸触媒としては、特に限定するものではないが滴下液であるポリスチレン溶液に溶解させて用いるため、特に有機溶媒に可溶なものが好まれる。例えば、三塩化アンチモン、五

(3)

特開平10-158327

3

4

チタン類、三塩化酸素、三臭素化酸素等のハロゲン化酸素類、及び三フッ化酸素ジエチルエーテル錯体等のハロゲン化酸素錯体等が挙げられる。これらは、単独で又は混合して使用しても差支えない。

【0014】触媒の使用量は、目的とする核臭素化数及び反応温度等により変化する。通常、仕込みのポリスチレンに対して0.1～20モル%の範囲であり、好ましくは1～10モル%である。0.1モル%以下では臭素化反応速度が低下し、20モル%以上加えた場合は副反応による不溶分発生の原因となる場合がある。

【0015】ポリスチレン及び触媒混合液の滴下温度は、触媒及び目的とする核臭素化数により異なるが、通常-30～20℃の範囲であり、好ましくは-5～10℃の範囲である。

【0016】ポリスチレン及び触媒混合液の滴下時間は、触媒の種類及び添加量、そして滴下時の反応熱の発生状態により調整すればよく、特に限定するものではないが、通常1～12時間程度で滴下する。滴下後、直ちに後処理を行っても良いが所定の温度で1～12時間熟成を行っても良い。

【0017】反応終了後、余剰の塩化臭素を、例えば、ヒドラジン、亜硫酸水素ナトリウム等の還元剤を添加することにより還元し、水洗を行って臭素化ポリスチレン溶液を得る。この溶液をメタノール等の貧溶媒又は熱水に添加し晶析させて、次いで濾過、乾燥を行うことにより目的物の臭素化ポリスチレンを白色粉末として得る。

【0018】以上の方法により得られた臭素化ポリスチレンは、著しく若色が改善された白色粉末であり、そのまま高品質な臭素化ポリスチレンとしてポリオレフィン樹脂やエンジニアリングプラスチック等の難燃剤として使用できる。

【0019】

【発明の効果】本発明の方法で得られる臭素化ポリスチレンは、従来の方法に比べ精製工程無しで白色の粉末として得ることができるため、本製法は低コストで高品質な臭素化ポリスチレンの工業的な製造方法として極めて有用な技術と言える。

【0020】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0021】尚、以下の方法により元素分析、重量平均分子量測定及び色相分析を行った。

(1) 臭素及び塩素の元素分析は、試料を酸素プラスチック燃焼させた後、ガスの吸収液をイオンクロマトグラフ装置（東ソー社製イオンクロマトグラフィシステム）を用いて公知の方法により行った。

【0022】(2) 重量平均分子量（標準ポリスチレン

行った。

【0023】(3) 粉体の色相分析は、色差計（日本色工業社製測色色差計；ND-1001DP型）を用いて、公知の方法により行った。

【0024】実施例1

温度計、攪拌器及び冷却管を備えた300mlの四つ口丸底フラスコに、臭素49.2g（0.308mol）及び塩化メチレン120gを仕込み、攪拌しながら0℃に冷却した。次いで、塩素ガス21.9g（0.308mol）を攪拌下、その温度を維持しながらこの臭素溶液に約1時間かけて吹き込み、塩化臭素溶液の調製を行った。尚、塩素に対する臭素の仕込み比は等モル比に設定した。

【0025】続いて、300mlの四つ口丸底フラスコに、重量平均分子量約12,000のポリスチレン20.0g（スチレンユニット当たり0.192mol）、三塩化アンチモン2.2g（0.0096mol）及び塩化メチレン230gを仕込み、室温下、攪拌しながら溶解させた。尚、三塩化アンチモンの仕込み比はポリスチレンのスチレンユニット当りの仕込みモル数に対して5モル%に相当する。溶解後、この溶液を予め調製した塩化臭素溶液に、攪拌下、0℃で約3時間かけて滴下し、滴下後、その温度で1時間熟成を行った。反応後、残存塩化臭素を20%ヒドラジン水溶液で還元し、酸洗浄、水洗を行って臭素化ポリスチレンの反応液390gを得た。

【0026】得られた反応液を、メタノール500gに添加させて晶析させた後、濾過、減圧乾燥し臭素化ポリスチレンの白色粉末54.3gを得た。この得られた臭素化ポリスチレンについて元素分析を行ったところ、臭素66.1%、塩素0.8%を含有しており、また、ゲル浸透クロマトグラフ法により分析を行った結果、重量平均分子量は、約13,000であった。更に色差計により製品の色相分析を行った結果、L値（明度を示す）が91.8、a値（-値が緑、+値が赤の色度を示す）が-0.7、b値（-値が青、+値が黄の色度を示す）が+2.1であった。反応条件を表1に、結果を表2に示す。

【0027】

【表1】

【表2】

40

(5) 数値ノ際リヌルン法区み記：ホリクニシノのヌルン法に依リテ算出スル。

(5)

特開平10-158327

7

8

	収量 g	形状	元素分析値		重量平均分子量 ¹⁾	色相分析 ²⁾		
			Si %	Cl %		L値	a値	b値
実施例1	54.3	白色粉末	65.1	0.8	13,000	81.5	-0.7	+2.1
実施例2	53.1	白色粉末	66.5	0.9	210,000	81.5	-0.1	+2.5
実施例3	53.5	白色粉末	66.2	1.0	810,000	81.0	-0.1	+2.8
実施例4	54.5	白色粉末	66.0	0.8	1,600	80.9	+0.1	+2.8
実施例5	48.9	白色粉末	58.8	0.9	13,000	81.1	+0.1	+2.3
実施例6	55.5	白色粉末	66.9	0.9	18,000	81.5	-0.3	+1.8

1) 臭素化ポリスチレンの重量平均分子量：排除ポリスチレン法（ゲル浸透クロマトグラフ法による測定）

2) 色相分析：L値が明度、a値に對して一値が減、+値が赤、b値に對して一値が青、+値が黄の強度を示す

＜日本電色工業社製測色色相計（NCS-10050P型）を用いて測定＞。

【0029】実施例2～実施例6

表1に示す反応条件以外は、実施例1と同様に臭素化反応を行い、次いで実施例1と同様の後処理を実施し、臭素化ポリスチレンの白色粉末を得た。更に、実施例1と同様な方法により元素分析、重量平均分子量測定及び色相分析を行った。反応条件を表1に、結果を表2に示す。

【0030】比較例1

温度計、攪拌器及び冷却管を備えた300mlの四つ口丸底フラスコに、臭素49.2g（0.308mol）及び塩化メチレン120gを仕込み、攪拌しながら0℃に冷却した。次いで、塩素ガス21.9g（0.308mol）を攪拌下、その温度を維持しながらこの臭素溶液に約1時間かけて吹き込み、塩化臭素溶液の調製を行った。

【0031】続いて、300mlの四つ口丸底フラスコに、重量平均分子量約12,000のポリスチレン20.0g（スチレンユニット当たり0.192mol）、三塩化アンチモン2.2g（0.0096mol）及び塩化メチレン230gを仕込み、攪拌しながら溶解させた。尚、三塩化アンチモンの仕込み量はポリスチレンのスチレンユニット当りの仕込みモル数に対して5モル%に相当する。溶解後、この溶液に先ほどの塩化臭素溶液を、攪拌下、0℃で約3時間かけて滴下し、滴下後、その温度で1時間熱成を行った。反応後、残存塩化臭素を20%ヒドラジン水溶液で還元し、酸洗浄、水洗を行って臭素化ポリスチレンの反応液385gを得た。

【0032】得られた反応液を、メタノール500gに添加させて晶析させた後、濾過、減圧乾燥して臭素化ポリスチレンの黄色粉末54.0gを得た。この得られた臭素化ポリスチレンについて元素分析を行ったところ、臭素65.8%、塩素0.9%を含有しており、また、ゲル浸透クロマトグラフ法により分析を行った結果、重量平均分子量は、約13,000であった。更に色差計による製品の色相分析を行った結果、L値が81.3、a値が+0.9、b値が+7.5であった。色相分

件を表3に、結果を表4に示す。

【0033】

【表3】

(6)

特開平10-158327

10

* [0034]
[表4]

10

20

30

40

*

	BrCl 濃度 (質量%)		ポリスチレン濃度 (質量%)				BrCl 濃度 (質量%)		BrCl 濃度 (質量%)		BrCl 濃度 (質量%)		BrCl 濃度 (質量%)		BrCl 濃度 (質量%)		BrCl 濃度 (質量%)	
	Br	Cl	濃度	濃度	濃度	濃度	濃度	濃度	濃度	濃度	濃度	濃度	濃度	濃度	濃度	濃度	濃度	濃度
比較例1	40.2	21.9	濃化ノリレン	120	80	2.2	12.000	20	230	5.6	3.2	1.0	5.0	3.0	0	1.0	0	0
比較例2	49.2	21.9	濃化ノリレン	120	80	1.0	12.000	20	230	5.4	3.2	1.0	5.0	3.0	0	1.0	0	0

1) BrCl 濃度の濃度: Br, 濃度: 0での濃度下、所定量のCl, ガスを用いて作成した試料を用いた。

2) ポリスチレンの濃度平均分子重: 標準ポリスチレン濃度 (ゲル浸透クロマトグラフ法による測定)。

3) ポリスチレン濃度: 濃度及び濃下濃度濃度の濃度を示す。

4) BrCl/PS 濃度比: ポリスチレンの濃度濃度の濃度を示す。

5) 濃度/PS 濃度比: ポリスチレンの濃度濃度の濃度を示す。

	濃度	形状	元素分析値		質量平均分子重	色相分析		
			Br	Cl		L値	a値	b値
比較例1	54.0	黄色粉末	89.6	0.9	13.000	81.3	+0.8	+7.5
比較例2	54.8	黄色粉末	86.1	1.0	13.000	82.3	+1.0	+9.5

1) 標準化ポリスチレンの濃度平均分子重: 標準ポリスチレン濃度 (ゲル浸透クロマトグラフ法による測定)。

2) 色相分析: L値が明度、a値が赤、+値が青、-値が黄、+値が黄の濃度を示す。

<日本電信工業社製測色色度計 (ND-10010P型) を用いて測定。>

(7)

特開平10-158327

11

12

同様な方法により元素分析、重畳平均分子量測定及び色相分析を行った。反応条件を表3に、結果を表4に示

す。表4から明らかなように得られた臭素化ポリスチレンは実施例のものに比べ色相が著しく劣った。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.